

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-311246

(43)公開日 平成8年(1996)11月26日

| (51)Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|-----------------------------|-------|---------|--------------|--------|
| C 0 8 L 9/00 | K C X | | C 0 8 L 9/00 | K C X |
| B 6 0 C 1/00 | | 7504-3B | B 6 0 C 1/00 | Z |
| 15/00 | | 7504-3B | 15/00 | Z |
| 15/06 | | 7504-3B | 15/06 | |
| C 0 8 K 3/36 | | | C 0 8 K 3/36 | |
| 審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 3 頁) | | | | |

(21)出願番号 特願平7-145227

(22)出願日 平成7年(1995)5月19日

(71)出願人 000003148

東洋ゴム工業株式会社

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号

(72)発明者 宮崎 祐次

大阪府茨木市西中条町5番7号 東洋ゴム

工業株式会社技術開発センター内

(54)【発明の名称】 タイヤビードフィラー用ゴム組成物

(57)【要約】

【目的】 空気入りタイヤのビード部の剛性を高めて低燃費、運動性能、耐久性、軽量化を向上させるために、ビードフィラーに使用されるゴム組成物を弾性率が大きく、耐疲労性に優れたものにする。

【構成】 シス1, 4-ポリブタジエンマトリックス中にシンジオタクチック1, 2-ポリブタジエンが10～25重量%分散したシンジオタクチック1, 2-ポリブタジエンゴムが10～40重量%占めるゴム成分100重量部に対して7～30重量部のシリカが配合され、シランカップリング剤が含まれない動的弾性率が45MPa以上であるタイヤビードフィラー用ゴム組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 空気入りタイヤのカーカスプライとカーカスプライの巻き上げ部とビードコアとで形成される空間に充填される断面が大略三角形のビードフィラーを形成するゴム組成物であって、シス1，4-ポリブタジエンのマトリックス中にシンジオタクチック1，2-ポリブタジエンが分散してなるシンジオタクチック1，2-ポリブタジエンゴムを10～40重量%含有するゴム成分100重量部に対して7～30重量部のシリカが含有され、シランカップリング剤が含有されていないことを特徴とするタイヤビードフィラー用ゴム組成物。

【請求項2】 動的弾性率が45MPa以上である請求項1記載のタイヤビードフィラー用ゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、自動車用空気入りタイヤのビードフィラーに用いるゴム組成物に関わるものである。詳しくは、VCRとシリカを用い、通常シリカと併用されるシランカップリング剤を用いていない高動的弾性率、耐疲労性のビードフィラー用ゴム組成物に関わるものである。

【0002】

【従来の技術】自動車用空気入りタイヤのカーカスを補強するカーカスプライはビードコアの回りを内側から外に向かって折り返されてビードコアに係止され、折り返された部分はサイドウォールに沿って延びて終端し、巻き上げ部を形成してている。このとき生じるビードコア、カーカスプライ本体と巻き上げ部とで囲まれた空間に断面が大略三角形のビードフィラーが充填されている。タイヤのビード部の剛性を大きくしてタイヤの運動性能、耐久性を高め、転がり抵抗を小さくするために、ビードフィラーには、カーボンブラックの配合量を多くしたり、短繊維を配合したり或いはノボラック型フェノールホルマリン樹脂を配合したりして硬度を高くしたゴム組成物が使用されている。しかし、カーボンブラックまたは短繊維を配合する方法では、他の必要な特性を維持しながら硬度を高くするには限度があり、さらに大きな硬度が必要な場合には、例えば特開昭53-4059号公報、同53-119501号公報、同54-38003号公報等に記載されるようにノボラック型アルキルフェノールホルマリン樹脂を配合して物動的弾性率を300kg/cm²以上にしたゴム組成物が主として用いられていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】省資源、一酸化炭素の排出量の減少、安全等の環境問題の要請に応じてビードフィラーを薄肉化し、タイヤの軽量化を図るために、ビード部の剛性を維持しながらビード部を薄肉化するか、または剛性をさらに大きくしてタイヤの運動性能、耐久性を高めてより安全なタイヤにする必要がある。ビード

部の剛性はビードフィラーの剛性に負うところが大きいので、ビードフィラーを形成するゴム組成物の動的弾性率をさらにおおきくして45MPa以上にすることが必要である。動的弾性率を45MPa以上にするのに必要な量のカーボンブラックを配合した場合には、耐疲労性が劣るとともに発熱が高くなって巻き上げ部の先端でセパレーションが生じやすくなり、動的弾性率を50MPa以上にしようとして短繊維を過剰に配合した場合には、短繊維がゴム中で絡まって塊になることと直接ゴムと接着しないことが相俟って、繰り返し変形を受けたとき塊が亀裂の開始点になって簡単に亀裂が生じ耐久性が低下する。ノボラック型のフェノール樹脂は、天然ゴム、イソpreneゴム、ブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム等の汎用ゴム中では硬化効率が悪く、相当量が反応せずに残り、また汎用ゴムに比してソルビリティパラメーターが大きく、汎用ゴムとは本質的には相溶しないので、多量に配合した場合には強度等の機械的特性、耐疲労性、耐クリープ性等が低下し、発熱が大きくなる欠点を有している。

【0004】この発明の課題は、耐疲労性に優れ、45MPa以上の動的弾性率を有する空気入りタイヤのビードフィラー用ゴム組成物を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】この発明は、シス1，4-ポリブタジエンのマトリックス中にシンジオタクチック1，2-ポリブタジエンが分散してなるシンジオタクチック1，2-ポリブタジエンゴムの10～40重量%と天然ゴム、イソpreneゴム、ブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴムから選んだ1種または2種以上の汎用ゴムとからなるゴム成分100重量部に対して7～30重量部のシリカを少なくとも含有し、通常充填剤としてシリカを使用するとき用いられるシランカップリング剤を含有していない動的弾性率が45MPa以上のタイヤビードフィラー用ゴム組成物である。

【0006】この発明に用いられるシス1，4-ポリブタジエンのマトリックス中にシンジオタクチック1，2-ポリブタジエンが分散してなるシンジオタクチック1，2-ポリブタジエンゴム（以下VCRと略称する）は例えば特開平5-194658号公報に記載の有機アルミニウム-コバルト化合物系1，4シス重合触媒を用いて1，3ブタジエンを重合し、次いで有機コバルト-アルミニウム化合物系シンジオタクチック1，2重合触媒を加えて重合を完結する方法で製造ができ、シンジオタクチック1，2の含有率が10～25重量%のものがVCRと通称されて市販されるものが使用できる。

【0007】シリカとしては、pHが5～7の弱酸性で窒素吸着比表面積が150～300m²/gのものが用いられる。

【0008】

【作用】ゴム成分中のVCRの含有率が10重量%未満

では45MPa以上の動的弾性率が得られず、40重量%より多くなると破壊特性が劣り好ましくない。シリカの配合量がゴム成分100重量部（以下重量部を部と略称する）に対して7部未満では耐疲労性の改良効果が得られず、30部より多くなると加工性が劣り、加工性を維持しようとしてカーボンブラックを減量したり、オイル配合量を多くしたりすれば45MPa以上の動的弾性率が得られない。尚、pHが7より大きいシリカ又は窒素吸着比表面積が150m²/gより小さいシリカは補強性が小さいのでゴム組成物の動的弾性率を大きくすることができない。

【0009】通常、充填剤としてシリカが用いられる場合、シリカとゴムとの結合を強くして発熱を下げる目的で、メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビスー（3トリエトキシシリルプロピル）ーテトラスルフィド等の有機珪素化合物所謂シランカップリング剤が併用されるが、シランカップリング剤は耐疲労性を低下させるので使用しないことが重要である。また、ジエチレングリコール、ヘキシルアミン等の所謂活性剤も使用するのは好ましくない。

* 20

* 【0010】

【実施例】テストバンバリミキサーを用いて表1に示す量（部）のゴム成分、シリカ、カーボンブラック、オイル変性フェノール樹脂（住友デュレズ社製、商品名スミライトレジンPR-13349）の他に亜鉛華3部、ステアリン1酸部、オイル5部及び老化防止剤（大内新興化学工業社製商品名ノクラック6C）1部を加えて混合し、シート状に成形して冷却した後、硫黄2部、加硫促進剤CBS1部及びヘキサメチレンテトラミン1部を添加して再度混合して未加硫ゴム組成物を得た。これらを所定の金型を用いて温度150℃で30分加圧加熱して所定形状に加硫成形して、次の方法に従って動的弾性率と耐疲労性試験を行い、結果を表1に示す。

【0011】動的弾性率は、岩本制作所製の粘弾性スペクトロメーターを用いて、温度30℃で伸張率15%、振動数50Hzの条件下で測定した。耐疲労性試験は、JIS K6301記載の屈曲試験法に従って行い比較例1を基準にして指数で示す。

【0012】

【表1】

| 試験番号 | 実施例 | | | | 比較例 | | | | | | |
|------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 実1 | 実2 | 実3 | 実4 | 比1 | 比2 | 比3 | 比4 | 比5 | 比6 | 比7 |
| VCR(*1) | 10 | 20 | 40 | 40 | | | 20 | 10 | | 40 | 50 |
| 天然ゴム | 90 | 80 | 60 | 60 | 100 | 100 | 80 | 90 | 60 | 60 | 50 |
| ブタジエンゴム(*2) | | | | | | | | | 40 | | |
| シリカ(*3) | 10 | 10 | 10 | 30 | | 10 | | 20 | | 40 | 10 |
| オイル変性フェノール樹脂(*4) | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 30 | 20 | 20 |
| ヘキサメチレンテトラミン | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1.5 | 1 | 1 |
| カーボンブラックN330 | 60 | 60 | 60 | 50 | 60 | 60 | 60 | 50 | 60 | 40 | 60 |
| シランカップリング剤(*5) | | | | | | | | 2 | | | |
| 動的弾性率 (MPa) | 50.9 | 53.4 | 57.1 | 49.6 | 43.0 | 41.6 | 48.7 | 56.6 | 54.5 | 37.3 | 58.3 |
| 耐疲労性 (指数) | 183 | 240 | 287 | 343 | 100 | 128 | 151 | 47 | 70 | 360 | 274 |

注 (*1) 宇都興産社製の商品名VCR412

(*2) 日本合成ゴム社製の商品名BR01

(*3) 日本シリカ社製の商品名ニブシルVN3

(*4) 住友デュレズ社製の商品名スミライトレジンPR-13349

(*5) Degussa社製の商品名S169

【0013】オイル変性フェノール樹脂を配合して弾性率を大きくする従来方法の配合である比較例1に比して、実施例はいずれも弾性率が大きく、耐疲労性も優れている。比較例2はシリカを用いるがVCRが用いられなかった例であり、比較例3はVCRは用いるがシリカが用いられなかった例であり、いずれも動的弾性率、耐疲労性の改良効果が小さい。比較例4はシランカップリング剤が用いられた例であって弾性率は大きくなるが耐疲労性が劣り、比較例5はVCRとシリカを使用しない代わりにオイル変性フェノール樹脂を多くした例であ

て弾性率は大きくなるが耐疲労性が劣り、比較例6はシリカを30部より多く使用した例であって加工性が劣り、動的弾性率も低くなり、比較例7はVCRを40%より多くした例であり、引張り強さが劣り実用的でない。

【0014】

【発明の効果】通常シリカを使用される場合用いられるシランカップリング剤を使用せずにVCRとシリカを併用することにより、耐疲労性を向上させながら動的弾性率を大きくすることができる。